

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 08226016
PUBLICATION DATE : 03-09-96

APPLICATION DATE : 20-02-95
APPLICATION NUMBER : 07030930

APPLICANT : MITSUBISHI RAYON CO LTD;

INVENTOR : SAKIMAE AKIHIRO;

INT.CL. : D01F 6/62 // A61L 17/00

TITLE : POLYLACTIC ACID FIBER AND ITS PRODUCTION

ABSTRACT : PURPOSE: To produce a polylactic acid fiber which is a fiber comprising polylactic acid, readily decomposable in a living body or a natural environment and especially favorable for disposable uses and provide a method for producing the fiber.

CONSTITUTION: The characteristic of this polylactic acid fiber comprising polylactic acid comprises ≥ 8 g/d breaking strength and $\geq 30\%$ breaking elongation. This method for producing the polylactic acid fiber having ≥ 8 g/d breaking strength and $\geq 30\%$ breaking elongation comprises at least the following steps (1) and (2): (1) a step for melt spinning the polylactic acid having 100000-500000 weight-average molecular weight and providing an undrawn fiber and (2) a step for hot drawing the spun undrawn fiber at 4-10 times draw ratio.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-226016

(43) 公開日 平成8年(1996)9月3日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 0 1 F 6/62	3 0 5		D 0 1 F 6/62	3 0 5 A
// A 6 1 L 17/00			A 6 1 L 17/00	

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平7-30930

(22) 出願日 平成7年(1995)2月20日

(71) 出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番19号

(72) 発明者 廣田 憲史

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社中央研究所内

(72) 発明者 加茂 純

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社中央研究所内

(72) 発明者 崎前 明宏

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社中央研究所内

(54) 【発明の名称】 ポリ乳酸繊維及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 ポリ乳酸からなる繊維であって、生体内や、自然環境中で分解されやすく、特に使い捨ての用途に好ましいポリ乳酸繊維及びその製造方法を提供する。

【構成】 ポリ乳酸からなる繊維であって、破断強度が8 g/d以上、破断伸度が30%以上であることを特徴とするポリ乳酸繊維、また、少なくとも次の(1)及び(2)の工程を含む、破断強度が8 g/d以上、破断伸度が30%以上であるポリ乳酸繊維の製造方法。

(1) 重量平均分子量が10万～50万のポリ乳酸を溶融紡糸し、未延伸繊維とする工程

(2) 紡糸された未延伸繊維を延伸倍率4～10倍に熱延伸する工程

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリ乳酸からなる繊維であって、破断強度が8g/d以上、破断伸度が30%以上であることを特徴とするポリ乳酸繊維。

【請求項2】 少なくとも次の(1)及び(2)の工程を含む、破断強度が8g/d以上、破断伸度が30%以上であるポリ乳酸繊維の製造方法。

(1) 重量平均分子量が10万～50万のポリ乳酸を溶融紡糸し、未延伸繊維とする工程

(2) 紡糸された未延伸繊維を延伸倍率4～10倍に熱延伸する工程

【請求項3】 溶融紡糸の工程におけるドラフトが50～200であることを特徴とする請求項2記載の製造方法。

【請求項4】 延伸温度が100～140℃であることを特徴とする請求項2記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ポリ乳酸からなる加水分解性の繊維及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリ乳酸は、生体内での加水分解性を有することから、従来、その強度と加水分解性を利用して生体吸収性の縫合糸等に用いられてきた。例えば、特公昭41-2734号公報、特公昭45-31696号公報には外科用の吸収性の縫合糸（フィラメント）の技術が開示されている。

【0003】 また、ポリ乳酸を溶媒に溶解して乾式紡糸、延伸することにより8g/d以上の破断強度を有するポリ乳酸繊維が得られることが知られている。さらに、近年ではポリ乳酸の加水分解性を利用した分解性の釣り糸への応用が特開平3-183428号公報及び特開平4-108331号公報等に提案されている。

【0004】 これらの従来技術においては、乾式紡糸及び延伸法で得られる、破断強度が8g/d以上の高強力ポリ乳酸繊維では、破断伸度が10～20%程度と低いものが多く、破断伸度は30%未満であった。また、溶融紡糸及び延伸法で得られる繊維では破断伸度が高いものが多いが、破断伸度が30%以上のものでは破断強度が低く、8g/d以上のものはこれまでなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、破断強度が8g/d以上及び破断伸度が30%以上の強度と伸度の両方の物性を具備したポリ乳酸繊維及びその製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、ポリ乳酸からなる繊維であって、破断強度が8g/d以上、破断伸度が30%以上であることを特徴とするポリ乳酸繊維の発明であり、また、少なくとも次の(1)重量平均分子量

が10万～50万のポリ乳酸を溶融紡糸し、未延伸繊維とする工程、及び(2)紡糸された未延伸繊維を延伸倍率4～10倍に熱延伸する工程を含む、破断強度が8g/d以上、破断伸度が30%以上であるポリ乳酸繊維の製造方法の発明にある。

【0007】 本発明で用いられるポリ乳酸は、ポリL-乳酸、ポリD-乳酸、ポリD、L-乳酸またはこれらの混合物を用いることができる。これらのポリ乳酸の中で、光学活性なエナンチオマーであるL-乳酸またはD-乳酸の単位を90モル%以上含有するものは、DSC等の測定により明瞭な融点を有する結晶性重合体であるため好ましく用いられる。

【0008】 本発明で用いられるポリ乳酸は、従来公知の方法により、乳酸を重合して製造することができる。重合法の例としては、例えば、乳酸を直接脱水縮合してポリ乳酸とする方法、乳酸の環状二量体であるラクチドを開環重合してポリ乳酸とする方法等が挙げられる。また、これらの重合反応を溶媒中で行ってもよく、必要な場合には触媒や開始剤を用いて反応を効率よく行ってもよい。これらの方法は、必要な分子量等を考慮して適宜選択すればよい。

【0009】 また、ポリ乳酸繊維としての性能を損なわない範囲でヒドロキシカルボン酸類、ラクトン類等のモノマーとの共重合体を用いてもよい。共重合可能なヒドロキシカルボン酸類、ラクトン類としては、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ吉草酸、ヒドロキシカプロン酸、グリコリド、β-プロピオラクトン、β-メチル-δ-バレロラクトン、β-ブチロラクトン、γ-ブチロラクトン、ε-カプロラクトン、δ-バレロラクトン等が挙げられる。

【0010】 本発明のポリ乳酸繊維は、破断強度が8g/d以上及び破断伸度が30%以上であり、特定以上の強度と伸度を具備した繊維である。また、繊維の形状、サイズ等は特に限定されない。フィラメント、ステープルのいずれでもよく、フィラメントはモノフィラメント、マルチフィラメントのいずれでもよい。繊維の断面の形状は特に限定されず、必要に応じて適宜選択すればよい。また、本発明のポリ乳酸繊維は、様々に加工して用いることができ、例えば、釣り糸、ロープ、不織布、網等に加工して用いることができる。

【0011】 次に、本発明のポリ乳酸繊維の製造方法について説明する。

【0012】 本発明で用いるポリ乳酸の分子量は、重量平均分子量が10万～50万の範囲であることが好ましい。重量平均分子量が50万を超える場合には溶融紡糸により繊維を製造する場合に、紡糸温度がポリ乳酸の分解温度よりも高くなるために、分子量の低下が激しくなり、繊維の強度が低下する傾向となるため好ましくない。また、重量平均分子量が10万より低いものでは、

繊維を製造しても破断強度が低いものとなる傾向となるため好ましくない。

【0013】本発明のポリ乳酸繊維の製造方法は、好ましくは10万～50万の重量平均分子量を有するポリ乳酸を熔融紡糸し、未延伸繊維とする工程と紡糸された未延伸繊維を延伸倍率4～10倍に熱延伸する工程を少なくとも含む。

【0014】熔融紡糸の方法は公知の方法を用いればよく、特に限定されない。紡糸温度は、ポリ乳酸の融点以上で、ポリ乳酸の分子量に応じて適宜決めればよいが、ポリ乳酸の分解による分子量低下を防ぐためには、なるべく低い温度であることがよく、220℃以下であることが好ましい。

【0015】紡糸の工程では、通常、ノズルからポリ乳酸を押し出して紡糸するが、ノズルの形状、糸の断面の形状、サイズ等は特に限定されない。また、中空繊維用のノズルを用いて中空繊維としてもよい。紡糸時のドラフト(＝紡糸速度/吐出線速度)は、未延伸繊維の結晶性、配向度の向上と糸切れの現象を考慮すると50～200の範囲であることが好ましい。

【0016】このようにして紡糸の工程で得られたポリ乳酸未延伸繊維は、必要に応じて結晶性を上げるために熱処理を行って、次の延伸の工程に進める。

【0017】本発明では、次に前述のようにして得られたポリ乳酸未延伸繊維を4～10倍に延伸する。延伸倍率が4倍より低い場合には繊維の配向が充分でなく、目的とする破断強度が得られない。また、延伸倍率が10倍を超えると破断強度は充分であるが、目的とする破断強度が得られない。

【0018】延伸方法は、公知の任意の方法を用いればよく、特に限定されない。例えば、一段で4～10倍に延伸してもよく、多段方式で総延伸倍率が4～10倍となるように延伸してもよい。多段延伸方式で延伸する場合は、段ごとに延伸温度、変形速度、延伸倍率を変えて延伸してもよい。

【0019】延伸温度は、ポリ乳酸のT_g(ガラス転移点)以上、融点以下であることが好ましく、最大延伸倍率との関係から100℃～140℃の温度範囲であることが特に好ましい。また、延伸後に延伸温度より高い温度で熱処理を行ってもよい。熱処理は定長で行ってもよく、また10%以下程度の緩和でもって行ってもよい。以上に述べた工程はそれぞれバッチ方式で行ってもよく、また工程を連続的に行ってもよい。

【0020】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

【0021】実施例中の物性値等は以下の方法により測定して求めたものである。

【0022】重量平均分子量：溶媒としてTHFを用いてGPCで測定した。

【0023】引張強度試験：通常の引張試験機を用いて、試料長2cmのフィラメントを20mm/分で引張り、破断強度と破断伸度を測定した。

【0024】(実施例1)重量平均分子量が224,000のポリL-乳酸を190℃で紡糸ドラフト100で熔融紡糸し、未延伸繊維(I)(モノフィラメント)を得た。この未延伸繊維(I)の破断強度及び破断伸度を測定したところ、それぞれ2.4g/d、66%であった。

10 【0025】次に、未延伸繊維(I)を120℃で5倍に延伸し、次いで125℃で定長で熱処理した。得られたポリ乳酸繊維(I)の物性を測定したところ、繊維度7.2デニール(d)、破断強度8.4g/d、破断伸度33%であった。

【0026】(実施例2)実施例1で得た未延伸繊維(I)を110℃で8倍に延伸し、次いで115℃で定長で熱処理した。得られたポリ乳酸繊維(II)の物性を測定したところ、繊維度4.5d、破断強度9.2g/d、破断伸度31%であった。

20 【0027】(実施例3)重量平均分子量が452,000のポリL-乳酸を210℃で紡糸ドラフト150で熔融紡糸し、未延伸繊維(II)(モノフィラメント)を得た。この未延伸繊維(II)の破断強度及び破断伸度を測定したところ、それぞれ1.9g/d、63%であった。

【0028】次に、未延伸繊維(II)を110℃で4時間熱処理した後、130℃で4倍に延伸し、次いで135℃で定長で熱処理した。得られたポリ乳酸繊維(II)の物性を測定したところ、繊維度4.1d、破断強度8.1g/d、破断伸度35%であった。

【0029】(実施例4)実施例1で用いたポリL-乳酸を190℃で紡糸ドラフト80で熔融紡糸し、未延伸繊維(III)(モノフィラメント)を得た。この未延伸繊維(III)の破断強度及び破断伸度を測定したところ、それぞれ1.8g/d、69%であった。

40 【0030】次に、未延伸繊維(III)を120℃で7倍に延伸し、125℃で5%の緩和熱処理を行った。得られたポリ乳酸繊維(IV)の物性を測定したところ、繊維度6.0d、破断強度8.7g/d、破断伸度32%であった。

【0031】(実施例5)重量平均分子量が328,000のポリD-乳酸を200℃で紡糸ドラフト100で熔融紡糸し、未延伸繊維(IV)(モノフィラメント)を得た。この未延伸繊維(IV)の破断強度及び破断伸度を測定したところ、それぞれ2.5g/d、62%であった。

50 【0032】次に、未延伸繊維(IV)を120℃で5倍に延伸し、次いで125℃で定長で熱処理した。得られたポリ乳酸繊維(V)の物性を測定したところ、繊維度6.9d、破断強度8.6g/d、破断伸度30%であ

った。

【0033】(比較例1)重量平均分子量が678,000のポリL-乳酸を240℃で紡糸ドラフト80で熔融紡糸し、次に、これを120℃で5倍に延伸し、次いで125℃で定長で熱処理した。得られたポリ乳酸繊維の物性を測定したところ、繊維度8.5d、破断強度7.2g/d、破断伸度32%であり、破断強度の低いものであった。

【0034】(比較例2)実施例3で用いたポリL-乳酸をクロロホルムに濃度20重量%となるように溶解し、保温筒(長さ50cm)を用いて40℃で乾式紡糸を行った。得られた未延伸繊維を室温で充分乾燥した後、130℃で10倍に延伸して、次いで135℃で定

長熱処理を行った。得られた繊維(モノフィラメント)の物性を測定したところ、繊維度6.8d、破断強度8.3g/d、破断伸度22%であり、破断伸度の低いものであった。

【0035】

【発明の効果】本発明によるポリ乳酸繊維は、破断強度が8g/d以上及び破断伸度が30%以上という優れた強度と伸度を具備した繊維であり、加水分解性を有することから、生体内や、自然環境中で分解されて悪影響がないという特徴を有する。このことから本発明のポリ乳酸は釣り糸、ロープ、不織布、網等の形態に加工して、特に使い捨ての用途に好ましく用いることができる。